昇温光電子放出法(TPPE)による
さまざまな実用金属の表面解析
—TPPE 特性値と表面前処理方法との関係—

百瀬義広*, 鴨沢勅郎**, 本間正和**, 竹内 学*

*茨城大学 工学部 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

**茨城大学大学院 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町 4-12-1)

Surface Analysis of Real Metals by Temperature Programmed
Photoelectron Emission Technique
—Relationship between TPPE characteristics and Surface Pretreatment Methods—

Yoshihiro MOMOSE*, Tokirou KAMOSAWA**, Masakazu HOMMA** and Manabu TAKEUCHI*

*Faculty of Engineering, Ibaraki University (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

**Graduate School, Ibaraki University (4-12-1, Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511)

The surface electronic states of 15 kinds of real metals have been investigated by temperature programmed photoelectron emission (TPPE) and XPS. The characteristics of the TPPE method are the amount of emitted photoelectrons (PE total count) and the photoelectric threshold value measured at different temperatures in the temperature-increase and subsequent temperature-decrease process. The metal surfaces were pretreated using ultrasonic cleaning in acetone (T 1) and exposure to argon plasma (T 2). The characteristics depended strongly on the metals and the pretreatments. The PE total count and threshold value for T 1 and T 2 were compared : for the PE total count the metals with the order $T 1 > T 2$ were Pt, Cu, Ag, Au, Ta, Nb, and Co, those with almost the same level ($T 1 \cong T 2$) were Al, Pb, W, Ti, and Mo, and those with the order $T 1 < T 2$ were Ni, Fe, and Sn ; for the threshold value the metal with the order $T 1 > T 2$ was Sn, those with almost the same level ($T 1 \cong T 2$) were Al, Pb, Au, Ni, Ta, W, Mo, Nb, Co, and Fe, those with the order $T 1 < T 2$ were Pt, Cu, Ag, and Ti. The relationship between the PE total count and the threshold value obtained for both T 1 and T 2 pretreatments was investigated. The metals whose PE total count tended to decrease with increasing threshold value were Pt, Cu, Ag, Au, Ni, Zn, and Sn. The metals whose threshold values varied little in spite of the variation of the PE total count were Al, Pb, Ta, Pd, W, Ti, Mo, Nb, Co, and Fe. The TPPE method was demonstrated to be able to analyze very sensitively the dependence of the electronic state of real metal surfaces on the pretreatments.

Key Words : Surface Analysis, Temperature Programmed Photoelectron Emission (TPPE), Photoelectric Threshold, Argon Plasma Treatment, XPS

1. 緒 言

金属表面における種々の現象、たとえば、摩擦、潤滑、接着、腐食などは、表面層の硬さ、形状、化学的組成などの多様な要因が複雑に関係する特異な過程となっている。表面分析方法には表面の化学組成や形状の情報を与える XPS (X 線光電子分光法)、SEM (走査型電子顕微鏡) をはじめとして多くの方法がある。しかし、表面層の電子状態を簡便に評価する方法についてはよく知られていない。我々は電子放出法を用いて金属表面層の電子状態を解析し、前述の表面現象に表面層の電子状態がどのように関与するかを明らかにすることを目的として研究を行っている。最近、実用金属表面の評価法として、外部光電効果を利用した非常に感度のよい昇温光電子放出法 (Temperature Programmed Photoelectron

Emission, 略して TPPE と呼ぶ) を開発した。TPPE 法を用いた金属表面層の電子状態の解析結果について、今まで、酸化膜をもつ銅表面の TPPE 挙動¹⁾、銅表面への有機物の吸着^{2),3)}、銅電極を用いた二酸化炭素の電解還元⁴⁾、種々の実用金属表面の TPPE 挙動観察^{5),6)} について報告してきた。

TPPE 法の特長は次の 3 点である。(1) 真空装置ではなく大気圧下で測定できるため、吸着層をもつ実用表面についての情報を簡便に得ることが可能である。(2) 表面に照射する光の波長は一定ではなく、波長 (光子エネルギー) を変化させながら測定できる。ここで照射される光の光子エネルギーは数 eV 程度であるので、金属の価電子帯にある電子が主に測定の対象になる。(3) 測定温度は常温のみならず、350℃まで変化させることが可能である。TPPE 法から得られる特性値は、(i) 照射光の波長に対する光電子放出

(Photoelectron Emission, PE)強度の曲線(PE スペクトルと呼ぶ)から得られる放出光電子の総量(PE 総計数値と呼ぶ)、(ii)光電子放出が開始するときの光子エネルギー(見かけの仕事関数に相当し、本報では光電子しきい値と呼ぶ)の二つである。TPPE 法から得られる最も有益な情報はこれらの特性値の温度依存性である。前報⁶⁾において各種金属の放出光電子量の温度依存性と XPS 解析との対比についてすでに報告した。

有機溶媒洗浄や希ガスプラズマ処理は金属表面の前処理方法としてよく採用される。TPPE 特性値と前処理方法との関連性を明らかにするため、本報では 15 種類の実用金属について、アセトン中超音波洗浄(T 1)した場合と、アセトン洗浄後アルゴンプラズマ処理(T 2)を行った場合の上述の TPPE 特性値(i)および(ii)を詳細に比較、検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 供試材および前処理

NILACO の市販金属シート、Al, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ag, Sn, Ta, W, Pt, Au, Pb の 15 種類を用いた(アセトン洗浄処理ではさらに Zn および Pd も用いた)。各試料とも表面粗さは市販品のままで、冷間圧延後、熱処理、酸洗またはこれに準じる処理を行った後、光沢を得る程度に冷間圧延仕上げしたものである。試料の厚さは、0.1~0.2 mm、純度は 99.2~99.99% である。試料は、20×30 mm² および 3×3 mm² の大きさに切断し、それぞれ、TPPE, XPS 測定用として使用した。

前処理としてアセトン洗浄(T 1)では、切断した試料を 30 分間アセトン(純度 99.5%, 50 cm³)中超音波洗浄し、その後、ロータリーポンプおよび液体窒素温度のトラップに連結した真空容器(0.1 Pa 以下)中で 10 分間、真空乾燥を行った。プラズマ処理(T 2)ではアセトン洗浄した試料をプラズマ反応容器中にセットした後、高周波電源(13.56 MHz)を使用して、電力 30 W、アルゴン雰囲気 40 Pa の条件でプラズマを発生させ、このプラズマに 5 分間曝した。用いたプラズマ反応容器は文献⁷⁾に示したものに類似している。

2. 2 TPPE および XPS

TPPE 装置²⁾は、光源、モノクロメータ、ガスフロー型カウンター、ヒータ内臓の試料台から構成されている。光源として重水素ランプ(出力、30 W)を使用し、照射光をモノクロメータで分光し、波長 300 nm から 170 nm までの光を 20 nm/min の一定速度で変化させながら、試料表面に照射した。試料表面の照射スポットは 0.5×5 mm² である。このとき試料表面から放出される光電子はカウンター部において Q ガス[He+iso-C₄H₁₀(約 1%)]を流速 100 bubble/min(大気圧下)で流しながら測定した。Q ガスは放射線測定器でよく用いられるカウンターガスである⁸⁾。したがって、試料は測定中 Q ガス雰囲気に曝されている。カウンター部のアノード電圧は 1400 V とした。また、試料表面から放出される光電子を計数域内に導くため、接地したグリッドと試料台の間に試料台が負の電位になるように 94 V の加速電圧を印加した。電子放出強度(count/min)はレートメーターで、放出さ

Fig. 1 The estimation of photoelectric threshold value from the plot of the square root of the emission intensity vs. photon energy.

れた総電子数はスケーラーで計測し、波長に対する放出強度の曲線(PE スペクトル)と PE スペクトルで計数された総電子数(PE 総計数値)を得た。PE スペクトルは次のような一往復の昇温、降温の 1 サイクルのステップ方式で変化させた各温度で測定し、計 15 回測定した。昇温過程: 25 → 50 → 100 → 150 → 200 → 250 → 300 → 350°C, 降温過程: 350 → 300 → 250 → 200 → 150 → 100 → 50 → 25°C。

表面元素分析は、XPS 装置(島津, ESCA 750, MgK α , 8 kV, 30 mA)とデータ解析処理装置(島津, ESCAPAC 760)を用いて行った。O 1s, C 1s, 各金属のコアレベルの XPS スペクトルを測定した。

2. 3 しきい値(見かけの仕事関数)

Bouwman と Sachtle⁹⁾は金属の光電子放出収率は近似的に式(1)で与えられることを示した。

$$I = M(E - \phi)^2 / 2k^2, \text{ for } (E - \phi)/kT \gg 1 \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、I は光子一個あたりの光電子放出収率、M は放出定数(electrons photon⁻¹ degree⁻²)、E は光子エネルギー、 ϕ は仕事関数、k はボルツマン定数、T はケルビン温度である。本実験で用いた実用金属表面は吸着層をもつので、光電子放出が起こる最小の光子エネルギーは見かけの仕事関数に相当する。それゆえ、仕事関数ではなく、(光電子)しきい値と呼ぶ。式(1)の適用に際し、文献^{1),10)}に基づいて、光電子放出収率の代わりに電子放出強度の平方根を照射光の光子エネルギーに対しプロットし、立ち上がり部分の接線と水平線との交点から光子エネルギーを求め、これをしきい値とした。図 1 はしきい値を求める方法を示す。25°C で測定した Pt の PE スペクトルを用いて、光子エネルギーに対し電子放出強度の平方根をプロットした例である。

3. 結果および考察

3. 1 PE 総計数値の温度依存性

前報^{5),6)}では、アセトン中超音波洗浄した金属は PE 総計数値の昇温過程における挙動とそのレベルの相違から次の 5 種類のグループに分類されることを報告した。(A-I) PE 総計数値が温度上昇と共に単調に増加する金属(Pt, Al, Pb); (A-II) PE 総計数値が、温度上昇とともに、次第に増

Fig. 2 Plots of PE total count vs. measurement temperature for Pt ultrasonically cleaned in acetone (T1) and exposed to argon plasma (T2) : (●) temperature-increase process ; (■) temperature-decrease process.

Fig. 4 Plots of PE total count vs. measurement temperature for Ni ultrasonically cleaned in acetone (T1) and exposed to argon plasma (T2) : (●) temperature-increase process ; (■) temperature-decrease process.

Fig. 3 Plots of PE total count vs. measurement temperature for Al ultrasonically cleaned in acetone (T1) and exposed to argon plasma (T2) : (●) temperature-increase process ; (■) temperature-decrease process.

加し、最大値に達し、その後減少する金属(Cu, Ag, Au, Ni) ; (B-III) (B-IV) (B-V) PE 総計数値がほとんど温度に依存しない金属(Ta, Pd, W, Ti, Mo, Zn, Nb, Co, Fe, Sn)。

代表金属として A-I から Pt および Al, A-II から Ni を選び、図 2 (Pt), 図 3 (Al), 図 4 (Ni) に PE 総計数値の昇温過程と降温過程における温度依存性を示す。図中の T1 はアセトン中超音波洗浄, T2 はアルゴンプラズマ処理を表す。

図 2 (T1) の Pt の昇温過程では、PE 総計数値は温度上昇とともに単調に増大する。この増大の要因として、前報⁶⁾で述べたように、TPPE 測定前後の XPS スペクトルの比較から O1s スペクトルは高結合エネルギー成分(吸着酸素)と低

結合エネルギー成分(酸化酸素)からなるが、測定後酸化酸素の占める割合が大きく増加すること、C1s ピークは測定後大幅に減少すること(これは表面に存在していた炭素の脱離を示す)、約 71 eV に現れる Pt 4f7/2 ピークが測定後増加すること(金属状 Pt 成分の増加を示す)が見出されたので、これらの表面化学組成の変化が PE 総計数値の増加に強く関連していると考えられる。一方、降温過程の PE 総計数値は顕著な温度依存性を示さず、すべての測定温度で 350°C の値に近い値を維持している。これから 350°C の高温状態で変化した表面層の化学構造は降温過程では変化しないことが示唆される。本実験の昇温および降温過程はおもに Q ガスのヘリウム雰囲気における吸着分子の部分的脱着と表面層の焼鈍の過程になると考えられる。ここで、Q ガス中には若干の iso-C₄H₁₀ 含まれているが、この気体の影響は小さいと考えられる。これについては 3.4 節で考察する。

図 2 (T2) の PE 総計数値の挙動は図 2 (T1) と比べ異なり、昇温過程において低温側で高く、100°C で最大値になり、その後減少し、ほぼ一定になる。一方、降温過程では温度の降下に従い次第に増加する。TPPE 測定前の XPS 解析からプラズマ処理表面ではアセトン洗浄表面に比べ、Pt 4f ピーク(金属状 Pt)が増加するとともに C1s および O1s ピークは減少し、さらに O1s スペクトルにおいて吸着酸素のみならず、酸化酸素がショルダーピークとして明らかに生成していることが見出された。なお、TPPE 測定前のアセトン洗浄表面では吸着酸素の割合が圧倒的に大きく、酸化酸素の割合は非常に小さい⁶⁾。これから図 2 (T2) の昇温過程の低温領域における PE 総計数値の高い値はプラズマ処理のクリーニング効果に起因すると考えられ、一方、高温における PE 総計数値の減少は TPPE 測定後の XPS 解析から吸着酸素の割合が減少し、酸化酸素の割合の増加が確認されたので、酸化酸素の成長によると推察される。

図 3 は Al の PE 総計数値の温度依存性である。アセトン

Table 1 The variation of the PE total count and photoelectric threshold values obtained from TPPE method.

Metal group		PE total count			Threshold/eV			Φ^* /eV
		max	min	Δ (max-min)	max	min	Δ (max-min)	
Ultrasonically cleaned in acetone								
A-I	Al	47400	8900	38500	4.30	4.13	0.17	4.28
	Pt	46400	5800	40600	5.09	4.18	0.91	5.65
	Pb	12500	2500	10000	5.17	4.71	0.46	4.25
A-II	Cu	14500	9300	5200	4.69	4.45	0.24	4.65
	Ag	20100	4100	16000	5.02	4.26	0.76	4.26
	Au	15900	5800	10100	4.75	4.32	0.43	5.1
	Ni	7500	2300	5200	5.11	4.73	0.38	5.15
B-III	Ta	19900	16700	3200	4.66	4.47	0.19	4.25
B-IV	Pd	7500	5400	2100	5.01	4.81	0.20	5.12
	W	6900	4900	2000	4.84	4.56	0.28	4.55
B-V	Ti	6700	5200	1500	4.71	4.59	0.12	4.33
	Mo	6400	4900	1500	5.02	4.85	0.17	4.6
	Zn	3900	2800	1100	4.67	4.34	0.33	4.33
	Nb	4000	3200	800	5.14	5.00	0.14	4.3
	Co	4400	2400	2000	5.17	4.95	0.22	5
	Fe	3100	2400	700	5.15	4.87	0.28	4.5
	Sn	2000	1700	300	4.83	4.41	0.42	4.42
	Exposed to argon plasma							
A-I	Pb	33500	3400	30100	4.99	4.55	0.44	
A-II	Al	48700	20600	28100	4.29	4.15	0.14	
	Pt	28900	13900	15000	4.89	4.65	0.24	
	Cu	11800	2100	9700	5.11	4.43	0.68	
	Ag	9200	3200	6000	5.14	4.47	0.67	
	Au	6100	3348	2752	4.81	4.37	0.44	
	Ni	14700	3800	10900	5.09	4.38	0.71	
B-III	Ta	11200	8700	2500	4.68	4.46	0.22	
B-IV	W	7100	4600	2500	5.06	4.64	0.42	
	Ti	6000	4700	1300	4.79	4.68	0.11	
B-V	Mo	7100	4900	2200	5.05	4.89	0.16	
	Nb	3600	2000	1600	5.25	4.98	0.27	
	Co	2600	1600	1000	5.13	4.82	0.31	
	Fe	6600	2400	4200	5.14	4.84	0.30	
	Sn	5500	4600	900	4.49	4.16	0.33	

*Work function from Hyomen Bussei Kogaku Handbook, edited by A. Koma, K. Yagi, M. Tsukada, M. Aono, Maruzen, 1987.

洗浄(図 3 (T 1))の場合, PE 総計数値は昇温過程において温度上昇とともに次第に増大する。降温過程では 150~200°C に極小を持つ弓形の曲線を与える。プラズマ処理(図 3 (T 2))では PE 総計数値は, 昇温過程の低温領域においてアセトン洗浄に比べかなり増大し, 全温度領域にわたってほぼ一定の高い値を示す。一方, 降温過程では弓形の曲線が現れる。TPPE 測定前のプラズマ処理表面ではアセトン洗浄表面の元素組成比と比較すると, C 1s が減少し, O 1s が増加すること, アセトン洗浄およびプラズマ処理ともに Al 2p スペクトルでは高結合エネルギー成分(酸化物アルミニウム)が圧倒的に大きく, 低結合エネルギー成分(金属アルミニウム)は非常に小さいことが見出された。TPPE 測定後はアセトン洗浄およびプラズマ処理ともに C 1s が減少し, Al 2p が増加し, O 1s はあまり変化しないことが見出された。Al 2p スペクトルにおいて低結合エネルギー成分(金属アルミニウム)が少し大きくなることが確認された。XPS 解析から得られた特異なことは, アセトン洗浄とプラズマ処理

の両方の処理および TPPE 測定前後によって O 1s ピークの形と結合エネルギーがほとんど変化しなかったことである。O 1s ピークは 532 eV 付近に観測された。この値は Al₂O₃ 酸素の結合エネルギーの文献値(531.6 eV)に近いが, アルミニウムの場合は吸着酸素と酸化物酸素を区別するのは困難である。図 3 (T 1) および 図 3 (T 2) においてともに降温過程において弓形の曲線が現れる原因については現在よくわからないが, 後述するアルミニウムの電子放出機構が関係するかもしれない。

図 4 は Ni の PE 総計数値の結果である。図 4 (T 1) では昇温過程では PE 総計数値は低く, 300°C で僅かに最大を示し, 降温過程では PE 総計数値は昇温過程より少し高くなり, ほとんど温度依存性を示さない。図 4 (T 2) では昇温過程の PE 総計数値は温度上昇とともに直ぐに増加し, ブロードなピークを示し, その後減少する。この PE 総計数値レベルはアセトン洗浄に比べ, 広い温度範囲にわたって高く, また, 降温過程のそれより高い値になる。降温過程の PE 総計数値

Fig. 5 Plots of the threshold value vs. measurement temperature for Pt ultrasonically cleaned in acetone (T1) and exposed to argon plasma (T2): (○) temperature-increase process; (□) temperature-decrease process.

はアセトン洗浄と類似した挙動を示すが、温度降下とともにやや増加する傾向が見られる。TPPE 測定前のプラズマ処理表面ではアセトン洗浄表面と比べると、O1sとC1sピークが減少し、Ni2pとNi3pのピークが増加する(Ni成分の増加を示す)ことが確認された。これはPtの場合と同様の挙動である。昇温過程のPE総計数値がアセトン洗浄より高くなったのはプラズマ処理のクリーニング効果によると考えられる。アセトン洗浄、プラズマ処理ともにO1sスペクトルにおいてTPPE測定前は高結合エネルギー成分(吸着酸素)の割合が非常に大きい、TPPE測定後は低結合エネルギー成分(酸化物酸素)の占める割合が大幅に大きくなることを見出された。図4(T1)および図4(T2)の350°Cにおける昇温過程のPE総計数値の減少は酸化物酸素の成長に関係づけられる。ここで、プラズマ処理NiとPtのTPPE測定後のO1sスペクトルを比較するとNiのほうがPtに比べ酸化物酸素の占める割合が非常に大きいことを見出された。図4(T1)および図4(T2)の降温過程でPE総計数値に大きな変化が生じなかったのは350°Cの温度で生じた表面層の化学構造が維持されたためと推察される。

グループBに属する金属について、プラズマ処理のPE総計数値の温度依存性はアセトン洗浄の場合と同様に非常に小さいことを見出された(表1参照)。

3. 2 しきい値の温度依存性

図5(Pt)、図6(Al)、図7(Ni)に、しきい値の温度依存性を示す。しきい値は昇温過程の25, 100, 200, 300, 350°C、降温過程の300, 200, 100, 25°CのPEスペクトルから求めた。図中のT1はアセトン中超音波洗浄、T2はアルゴンプラズマ処理を表す。図5のPtのしきい値はアセトン洗浄(図5(T1))では昇温過程で5.1eVから4.2eVに大幅に減少し、降温過程では4.2~4.4eVでほぼ一定に維持されている。プラズマ処理(図5(T2))ではしきい値は4.9~4.65eVで温度依存性は小さい。

Fig. 6 Plots of the threshold value vs. measurement temperature for Al ultrasonically cleaned in acetone (T1) and exposed to argon plasma (T2): (○) temperature-increase process; (□) temperature-decrease process.

Fig. 7 Plots of the threshold value vs. measurement temperature for Ni ultrasonically cleaned in acetone (T1) and exposed to argon plasma (T2): (○) temperature-increase process; (□) temperature-decrease process.

図6のAlではアセトン洗浄(図6(T1))およびプラズマ処理(図6(T2))ともしきい値はほとんど同じで、しかも温度依存性が見られず、4.2eV付近に集中している。また、グループA-IのPbでもアセトン洗浄、プラズマ処理とも温度依存性はほとんど見られなかった。

図7のNiのしきい値はアセトン洗浄(図7(T1))の場合、温度が高くなるとともに若干減少する傾向があり、昇温過程のほうが降温過程より少し高い値を示す。プラズマ処理(図7(T2))では昇温過程のほうが降温過程よりかなり低い値を示している。グループA-IIの他の金属(Cu, Ag, Au)のしきい値の挙動をまとめる。Cuではアセトン洗浄の場合、昇温過程、降温過程とも温度依存性が見られず、ほぼ同じで、

Fig. 8 Relationship between the PE total count and the threshold value for Pt (a), Al (b), Ni (c) : (○)ultrasonically cleaned in acetone (T 1) ; (■)exposed to argon plasma (T 2).

4.6eV 付近であった。プラズマ処理では昇温過程，降温過程とも温度依存性が見られなかったが，昇温過程で4.6eV 付近，降温過程で5.1eV 付近になり，昇温過程のほうが小さい値を示した。Ag ではしきい値の温度依存性はほとんど見られず，アセトン洗浄の場合，昇温過程で4.3eV 付近，降温過程で4.8eV 付近になり，プラズマ処理では昇温過程で4.8eV 付近，降温過程で5.0eV 付近であった。このように，アセトン洗浄，プラズマ処理ともに昇温過程のほうが降温過程より小さい値を示した。Au ではしきい値の温度依存性は小さく，また，昇温過程，降温過程ともほぼ同じレベル（アセトン洗浄の場合4.5eV 付近，プラズマ処理の場合4.6

Table 2 Depth profiling of pretreated aluminum samples by argon etching*

Etching time/s	O/Al atomic ratio	
	Ultrasonic cleaning in acetone	Exposure to argon plasma
0	1.82	1.61
3	1.92	1.71
10	1.66	1.42
30	1.17	0.92
60	0.91	0.61

*Pressure of argon : 7×10^{-4} Pa ; Accelerating voltage : 2 kV.

eV 付近)であった。
グループ B に属する金属のしきい値の挙動はアセトン洗浄，プラズマ処理ともに，昇温過程および降温過程においてほぼ一定で，温度依存性がなく，安定していることが見出された。
表 1 に各金属のアセトン洗浄とプラズマ処理の昇温および降温過程で得られた PE 総計数値としきい値の最大値，最小値，バラツキ幅〔(最大値－最小値)，Δ〕を示す。また，参考のため仕事関数の文献値も挙げてある。ここで，プラズマ処理 Al および Pt の PE 総計数値の挙動はアセトン洗浄の A-II に類似していたので，グループ A-II にグループ分けした。
3. 3 PE 総計数値としきい値との関係
図 8 (a) (b) (c) に，それぞれ，Pt，Al，Ni のアセトン洗浄とプラズマ処理の昇温過程および降温過程で得られたしきい値に対する PE 総計数値のプロットを示す。図 8 (a) の Pt および図 8 (c) の Ni では PE 総計数値のみならずしきい値もかなり変化していることが明らかである。また，しきい値が増加するにつれて PE 総計数値が減少する傾向がみられる。このような傾向を示した金属は Pt，Cu，Ag，Au，Ni，Zn，Sn であった。
図 8 (b) の Al ではしきい値はほとんど変化しないが，PE 総計数値は大きく変化している。ここで，アセトン洗浄およびプラズマ処理表面の深さ方向の元素分析結果について述べる。ESCA 750 附属のエッチング装置を用いて連続的にアルゴンエッチング(圧力 7×10^{-4} Pa，2 kV，エッチング速度：約数 nm/min)を行った後に O 1s，C 1s，Al 2p スペクトルを測定した。エッチング時間とともに O 1s ピークは減少し，Al 2p ピークは増加した。表 2 にエッチング時間による O/Al 原子比の変化を示す。60s エッチング後では O/Al の値はアセトン洗浄で 0.91，プラズマ処理で 0.61 になる。したがって，両処理表面には数 nm 以上の酸化層が存在していることがわかる。また，このエッチング条件では O 1s ピークの結合エネルギーと形は変化しなかった。スクラッチした Al の光刺激エキソ電子放出機構は二過程モデルによって説明できることが知られている¹¹⁾。このモデルに基づき，本実験の電子放出機構として光子エネルギーによって金属内部から表面酸化層に電子が蓄えられる過程とその電子が酸化層表面から外に放出される過程の二段階からなることが考えられる。Al のしきい値はほとんど変化しなかったことから，光電子放出の律速段階は最表面からの電子放出過程ではなく，金属内部から表面酸化層(subsurface)中の電子捕捉準位への

励起過程であると推察される。

表 1 において、Ta ではアセトン洗浄とプラズマ処理で PE 総計数値に大きな差がみられるが、それぞれの場合、PE 総計数値のバラツキ幅は小さい。また、しきい値は両方の処理において変化が小さく、ほぼ類似している。Ta 表面の XPS 解析から、プラズマ処理表面はアセトン洗浄に比べ、金属成分の Ta 4d および Ta 4f、O 1s のピークが増加し、C 1s ピークは減少することが見出された。プラズマ処理によって炭素質汚れが減少したにもかかわらず、PE 総計数値が小さくなったのは Ta の安定な酸化物酸素の存在と関連づけられると推察される。PE 総計数値はしきい値が増加するにつれて減少するものと常識的に予測されるが、Al と Ta の実験結果に示されるようにこの概念が成立しない場合があることを強調したい。しきい値の変化は小さいのに PE 総計数値がかなり変化する傾向を示した金属は Al、Pb、Ta、Pd、W、Ti、Mo、Nb、Co、Fe であった。

PE 総計数値としきい値に対する前処理の効果の相違によって、各値のバラツキ範囲を考慮して、金属を大まかに分類する。PE 総計数値が、アセトン洗浄のほうがプラズマ処理より大きくなる傾向を示したものは Pt、Cu、Ag、Au、Ta、Nb、Co；前処理によってほとんど差がなかったものは Al、Pb、W、Ti、Mo；プラズマ処理のほうがアセトン洗浄より大きくなる傾向を示したものは Ni、Fe、Sn であった。ここで、プラズマ処理は Pt、Al、Ni の場合に、昇温過程の低温領域において PE 総計数値を増大させる効果があることを前に述べたが、この効果は Cu の場合にも顕著に観察された。

しきい値については、アセトン洗浄のほうがプラズマ処理より高くなる傾向を示したものは Sn；前処理によってほとんど差がなかったものは Al、Pb、Au、Ni、Ta、W、Mo、Nb、Co、Fe；プラズマ処理のほうがアセトン洗浄より高くなる傾向を示したものは Pt、Cu、Ag、Ti であった。

表 1 から、PE 総計数値としきい値のそれぞれのバラツキ幅はグループ A-I と A-II ではグループ B-III、B-IV、B-V に比べ、一部例外があるが、かなり大きいことが明らかである。前報^{3),4)}で、アセトン洗浄の場合、O 1s スペクトルにおいてグループ A の金属では吸着酸素が存在するが、グループ B の金属では酸化物酸素のほうが優先していることを報告した。それゆえ、PE 総計数値としきい値のバラツキ幅の要因として、温度によって熱脱離や酸化物酸素への変化を受け易い表面吸着酸素の存在が関係すると考えられる。

3. 4 TPPE 結果とカウンターガス中のイソブタンの関係

この実験では電子検出方法として He のガス増幅度を利用している⁸⁾。カウンターガスとして用いた Q ガス中の He と iso-C₄H₁₀ の TPPE 結果に対する影響について考察する。He は希ガスであるので、金属表面との反応は考えられない。しかし、常時流しているので金属表面層の熱脱離分解物を取り去る作用がある。iso-C₄H₁₀ については可能性として次の①、②が生じるなら TPPE 特性値は影響を受けることが考えられる。①この炭化水素が金属表面に吸着するか、または、分解して炭化物を析出する。② He の連続放電を消止すると

きのできる iso-C₄H₁₀ の分解生成物(この化学構造はわからない)が金属表面に吸着する。

①に関する実験事実として、C 1s と金属コアレベルの XPS スペクトルから TPPE 測定前後の金属に対する炭素の原子比を比較すると、アセトン洗浄では TPPE 測定後この原子比は Ag を除いてすべての金属において減少した。Ag では変化しなかった。プラズマ処理では Al、Ta、Ti、Fe において減少し、Pt、Pb、Cu、Ni、W、Mo、Nb、Co、Sn においてはあまり変化せず、Ag、Au において少し増加した。アセトン洗浄の結果は TPPE 測定前の表面には明らかに炭素質汚れが多く付着していることを示しているので、プラズマ処理の結果を用いて iso-C₄H₁₀ と金属の反応性を考察する。炭素/金属の原子比の減少を示した Al、Ta、Ti、Fe は iso-C₄H₁₀ との反応性は明らかに低いと考えられる。Masel¹²⁾によって、Ti、Nb、Mo、Ta、W、Co、Ni、Pt は CH₄、C₂H₆ のような飽和炭化水素に対し 3-500 K、10⁻²Pa の条件で遅い活性化吸着を示すこと、Cu、Ag、Au はかなり不活性で、炭化水素とは弱く相互作用するのみであること、Pt、Pd、Ni は UHV 条件下でメタン系炭化水素にはかなり不活性であることが示唆されている。また、実験結果としてすべての金属において TPPE 測定前後の C 1s スペクトルは主ピーク(CH₂ に帰属できる)と低い強度の高結合エネルギー成分(C=O に帰属できる)だけからなることが見出された。これは TPPE 測定後の表面に炭化物やグラファイトの生成は起こらなかったことを示す。以上のことから、プラズマ処理で TPPE 測定後にほとんど変わらない炭素/金属の原子比を示した Pt、Pb、Cu、Ni、W、Mo、Nb、Co、Sn の場合、および、若干増加した原子比を示した Ag、Au の場合、iso-C₄H₁₀ との反応は本実験では無視できると考えられる。②に関しては iso-C₄H₁₀ の分解によって生じた正の電荷をもつ生成物が金属表面に静電的に吸着するならば PE 総計数値は増加し、しきい値は低くなる可能性がある。この吸着は低温になるほど起こり易くなると考えられるので、TPPE 特性値の温度依存性に影響を与えると推察される。プラズマ処理の降温過程の挙動を取り上げる。温度降下とともに PE 総計数値が明らかに増加した金属は Pt、少し増加した金属は Cu、Ag、Ni、しきい値が少し低くなる傾向を示した金属は Pt、Ag であった。したがって、これらの金属では②の影響を受けている可能性が考えられる。

4. 結 論

昇温光電子放出法(TPPE)の特性値、すなわち、放出光電子量(PE 総計数値)および光電子しきい値は金属の種類とアセトン洗浄(T 1)とアルゴンプラズマ処理(T 2)の処理方法に強く依存することが見出された。PE 総計数値を T 1 と T 2 で比較すると、T 1>T 2 の傾向を示したものは Pt、Cu、Ag、Au、Ta、Nb、Co；T 1≒T 2 の傾向を示したものは Al、Pb、W、Ti、Mo；T 1<T 2 の傾向を示したものは Ni、Fe、Sn であった。また、プラズマ処理は Pt、Al、Cu、Ni の場合に、昇温過程の低温領域において PE 総計数値を増大させる効果があった。しきい値の比較では、T 1>T 2 の傾向を示したものは Sn；T 1≒T 2 の傾向を示したものは Al、

Pb, Au, Ni, Ta, W, Mo, Nb, Co, Fe ; $T_1 < T_2$ の傾向を示したものは Pt, Cu, Ag, Ti であった。

T_1 と T_2 の両方の特性値を考慮して、しきい値が増加するにつれて PE 総計数値が減少する傾向を示したものは Pt, Cu, Ag, Au, Ni, Zn, Sn であった。しきい値がほとんど変化しないのに、PE 総計数値が大きく変化したものは Al, Pb, Ta, Pd, W, Ti, Mo, Nb, Co, Fe であった。TPPE 特性値に対するカウンターガス中のイソブタンの影響について考察した。以上のことから、実用金属の表面処理と表面層の電子状態との関係が TPPE 法によって鋭敏に解析できることが示される。

(Received April 18, 2002 ; Accepted July 25, 2002)

文 献

- 1) Y. Terunuma, K. Takahashi, T. Yoshizawa, Y. Momose ; *Appl. Surf. Sci.*, **115**, 317 (1997)
- 2) 照沼百合子, 本間正和, 高橋健一郎, 百瀬義広 ; 表面技術, **47**, 1075 (1996)

- 3) Y. Momose, S. Kohno, M. Honma, T. Kamosawa ; Second Int. Conf. Processing Materials for Properties, pp. 285-290 (Edited by B. Mishra, C. Yamauchi, TMS, 2000)
- 4) Y. Momose, K. Sato, O. Ohno ; *Surf. Interface Anal.*, **34**, 615 (2002)
- 5) Y. Momose, M. Honma, T. Kamosawa ; *Surf. Interface Anal.*, **30**, 364 (2000)
- 6) 鴨沢勅郎, 本間正和, 百瀬義広 ; 表面技術, **51**, 836 (2000)
- 7) 百瀬義広, 菅原郁夫, 岩波和英, 西田達也, 藤田 淳 ; 表面技術, **45**, 1282 (1994)
- 8) 三浦 功, 管 浩一, 俣野恒夫 ; 放射線計測学, p. 60 (裳華房, 1978)
- 9) R. Bouwman, W. M. H. Sachtler ; *J. Catal.*, **19**, 127 (1970)
- 10) M. Uda ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, Supplement 24-4, 284-288 (1985)
- 11) H. Shigekawa, S. Hyodo ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, Supplement 24-4, 21-26 (1985)
- 12) R. I. Masel ; Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, p. 114, p. 761, p. 763 (John Wiley & Sons, New York, 1996)